

УДК 662.3

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УТИЛИЗИРУЕМЫХ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ В ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

© 2011 А.В. Керов, М.В. Ненашев, К.П. Якунин, К.В. Савельев, А.А. Смирькин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 21.03.2011

В статье предложен вариант решения проблемы утилизации устаревших боеприпасов, которые содержат баллиститные пороха, склонные к экссудации нитроэфиров при длительных сроках хранения. Показаны способы возможной нейтрализации нитроглицеринового экссудата на поверхности пороховых элементов с применением кремнийорганических жидкостей или их эмульсий.

Ключевые слова: *баллиститный порох, боеприпас, кремнийорганическая жидкость, нитроглицерин, нитроэфир, утилизация, экссудация*

В настоящее время на складах армейского вооружения скопилось значительное количество боеприпасов, у которых гарантийный срок хранения (ГСХ) заканчивается или уже истёк. При этом значительное количество таких боеприпасов содержит баллиститные пороха. Как правило, это различного рода неуправляемые реактивные снаряды, противотанковые управляемые ракеты (ПТУРСы), многие типы выстрелов артиллерийско-пушечного вооружения и ручных гранатомётов, авиационные высокоточные боеприпасы и т.д. При достаточно длительных сроках хранения (25 лет и более) в боеприпасах происходят процессы старения и разложения взрывчатых веществ (ВВ), компонентов порохов, находящихся внутри них, а это в свою очередь приводит к ухудшению их боевых свойств и сильному изменению баллистических параметров (максимальная дальность стрельбы, эллипс рассеивания, скорость и прочее). Кроме того, такие боеприпасы могут быть весьма опасными в обращении с ними. Всё это заставляет снимать их с вооружения и отправлять на утилизацию или переработку [1].

Керов Андрей Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология твердых химических веществ». E-mail: ttxb@samgtu.ru

Ненашев Максим Владимирович, доктор технических наук, проректор по научной работе. E-mail: max71@mail.ru

Якунин Константин Петрович, аспирант

Савельев Константин Владимирович, аспирант

Смирькин Андрей Алексеевич, аспирант

Практически в любом их перечисленных выше боеприпасов кроме основного заряда ВВ обязательно имеется также и заряд метательного ВВ, изготовленного из баллиститного пороха. Типичный состав баллиститных порохов: 50-60% коллоксилина (нитроцеллюлоза с содержанием азота менее 12,2%) и 25-40% нитроглицерина (нитроглицериновые пороха) или диэтиленгликольдинитрата (дигликолевые пороха) либо их смеси. Также в состав этих порохов входят ароматические нитросоединения для уменьшения теплоты сгорания (например, динитротолуол), стабилизаторы химической стойкости (централит) и, кроме того, вазелин, камфора и другие технологические присадки. По сравнению с пироксилиновыми баллиститными пороха отличаются меньшей гигроскопичностью, быстротой изготовления (6-8 часов), возможностью получения крупных зарядов (до 1 метра в диаметре), высокой физической стойкостью и большей стабильностью баллистических характеристик. Недостатком баллиститных порохов является большая опасность в производстве, обусловленная наличием в их составе мощного взрывчатого вещества – нитроглицерина, очень чувствительного к внешним воздействиям. Так, нитроглицерин $C_3H_5(NO_3)_3$ весьма чувствителен к огню и механическим воздействиям. Горение нитроглицерина нестабильно, особенно в ограниченном объёме и зачастую переходит во взрыв. Нитроглицерин кристаллизуется со значительным увеличением чувствительности к трению, а при нагревании до 50°C начинает медленно разлагаться и становится ещё более взрывоопасным. Температуры вспышки нитроглицерина около 200°C [2].

При длительном хранении боеприпасов на армейских складах, которые часто представляют собой не отапливаемые помещения или открытые обвалованные площадки, заряды метательных ВВ, изготовленные из баллистических порохов, часто подвержены явлению экссудации. Это выражается в том, что при многократном попеременном воздействии холода (ниже $+10^{\circ}$) и тепла в течение десятков циклов происходит замерзание и оттаивание нитроглицерина в составе пороха. Причём нитроглицерин, сокращаясь в объеме при замерзании, оставляет микроскопические пустоты – капилляры, а затем, нагреваясь и переходя в жидкое состояние, раздвигает их, производит незначительное увеличение объема общей массы. Жидкие или вязкотекучие компоненты под действием капиллярных процессов, действующих длительное время, могут мигрировать внутри заряда, скапливаясь на поверхности или внутри скрытых полостей или трещин. Экссудация особенно сильно наблюдается при частых колебаниях температуры. Подобные явления давно известны и характерны также для динамитов – ВВ, содержащих нитроглицерин. По этой причине сроки годности динамитов сильно ограничены. Экссудация может привести к значительному повышению опасности обращения с боеприпасами, содержащими нитроглицерин в составе баллистических порохов, так как он, обладая весьма высокой чувствительностью, может внезапно даже при сравнительно слабом воздействии детонировать, вызвав тем самым подрыв всего боеприпаса [3, 4]. Данное обстоятельство нельзя не учитывать при переработке различных боеприпасов, снятых с хранения. Если в утилизируемом боеприпасе содержится пороховой заряд с признаками экссудации, то для повышения безопасности процесса необходимо убрать нитроглицерин с поверхности порохового заряда. Нитроглицерин достаточно активно омыляется щелочами, но нитроцеллюлоза также будет разрушаться, что крайне нежелательно. Чистой водой нитроэфир не будет вымываться из-за низкой его растворимости в воде. Спирты (этанол, метанол), несомненно, растворяют в себе нитроглицерин, но в дальнейшем нитроглицерин будет по-прежнему выделяться на поверхности пороховых элементов при дальнейшем хранении. Следует обратить внимание на то, что спиртовая обработка является весьма пожароопасной процедурой.

Для ограничения дальнейшего выделения нитроглицерина из пороховых элементов предлагается производить промывку с использованием кремнийорганических жидкостей

(КОЖ) или их спиртовых эмульсий. Кремнийорганические жидкости, силиконовые масла представляют собой органосилоксановые олигомеры или полимеры невысокой молярной массы, способные сохранять текучесть в широком интервале температур. Наибольшее распространение получили КОЖ с молярными массами от нескольких сот до 30000. Как правило, внешне они представляют собой прозрачные маслянистые жидкости различной вязкости. КОЖ по внешнему виду напоминают масла нефтяные и обладают очень ценными свойствами: гидрофобностью, высокой сжимаемостью, физической и химической инертностью, относительно малым изменением вязкости при изменении температуры, стойкостью при высокой температуре даже в окислительной среде и т.д. КОЖ обладают высокими диэлектрическими свойствами. При нагревании полидиметилсилоксановых жидкостей на воздухе до 175°C они заметно не изменяются; при 200°C начинается окисление. В инертной атмосфере термическая деструкция становится заметной только при температуре выше 250°C . КОЖ часто используют для гидрофобизации стекла, керамики, тканей, бумаги и др. материалов. Их применяют также в гидроприводах и гидравлических муфтах сцепления; при этом благодаря малой вязкости полидиметилсилоксанов можно почти вдвое снизить общую массу гидросистемы и уменьшить диаметр трубопроводов. Многие КОЖ служат смазочными маслами или основой для консистентных смазок, часто в сочетании с нефтяными или синтетическими органическими маслами. Такие смазки по стабильности реологических свойств в широком интервале температур превосходят нефтяные масла. КОЖ часто используют как жидкие диэлектрики в трансформаторах, конденсаторах, некоторых деталях радиоэлектронного оборудования. Они могут служить также пеногасителями, антиадгезионными смазками для прессформ, жидкостями для глубоковакуумных диффузионных насосов. [5] Практическая ценность полидиметилсилоксанов (полиметилсилоксанов) определяется рядом характеристик, а именно:

- работоспособностью в широком температурном диапазоне от минус 100°C до плюс 250°C ;
- малой зависимостью вязкости от температуры;
- низким давлением паров;
- низким поверхностным натяжением;
- высокой сжимаемостью;
- высокой температурой вспышки;
- повышенной радиационной стойкостью;
- высокими диэлектрическими показателями;

- устойчивостью к окислению при высоких температурах (термостабильность);
 - отличной гидрофобностью;
 - растворимостью в широком диапазоне растворителей;

- низким уровнем токсичности, экологической безопасностью.

Некоторые физико-химические свойства КОЖ (силиконовых масел) приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства некоторых КОЖ (силиконовых масел)

Наименование показателя	Значение показателя
кинематическая вязкость, сСт: (в зависимости от марки жидкости) при 20° С	4,5 - 1050
температура вспышки в открытом тигле, °С (в зависимости от марки)	116 - 316
температура застывания, °С (в зависимости от марки)	минус 100 -минус 60
температура кипения при остаточном давлении 0,13-0,5, кПа, °С для марок: ПМС 5-10 ПМС 10-40 ПМС 50-1000	170 - 250 более 250 более 300
содержание кремния, % (в зависимости от марки)	35,5 - 38,5
температура самовоспламенения жидкостей (в зависимости от марки), °С	330 - 400
температурные пределы воспламенения паров в воздухе (в зависимости от марки), °С : - нижний - верхний	128 – 214 256 - 297
плотность, г/см ³ , при 20°С	0,91 - 0,98
плотность, г/см ³ , для жидкостей с вязкостью больше 200 сСт, при минус 60°С	1,03 - 1,04
растворимость, %, в воде	менее 0,2
растворимость, %, в ароматических и хлорированных углеводородах	100
растворимость, в спирте, ацетоне	полная для ПМС 5-10
коэффициент теплопроводности при 20°С, Вт/м К	0,167

Поскольку для полидиметилсилоксановых жидкостей предусматривается большое количество применений, методы использования и концентрации необходимо рассматривать индивидуально. Для примера можно перечислить лишь некоторые стандартные области применения силиконовых масел:

- высоко- и низкотемпературные теплоносители, теплоносители для приборов;
- демпфирующие, амортизаторные, механические/гидравлические жидкости;
- основы пластичных смазок, вазелиновых паст;
- добавки в политуры и различные средства автомобильной и бытовой химии, а также косметические средства;
- поверхностно-активное и смазывающее вещество;
- антиадгезионные смазки форм в производстве резинотехнических, пластмассовых изделий, каучуков и металлического литья;
- антипенные присадки во многих процессах.

КОЖ предполагается заливать внутрь боеприпаса (в камеру твердотопливного двигателя, гильзу) или обрабатывая уже извлечённые пороховые элементы в специальных ёмкостях. Также возможно применять последующую обработку крупногабаритных пороховых зарядов, например измельчение (при необходимости) в среде силиконовой жидкости. Так как существует значительное количество разновидностей КОЖ, можно подобрать самые оптимальные из них для решения проблем утилизации боеприпасов с порохами баллистического типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мелешко, В.Ю. Ликвидация и утилизация ракетных топлив и зарядов / В.Ю. Мелешко, Г.В. Кирый. – М.: ВА РВСН им. Петра Великого, 1998. 113 с.
2. Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: «Химия», 1981. 312 с.

3. *Андреев, К.К.* Теория взрывчатых веществ / *К.К. Андреев, А.Ф. Беляев.* – М.: Оборонгиз., 1960. 580 с.
4. *Ковальский, А.А.* О горении нитроглицеринового пороха / *А.А. Ковальский, Э.В. Конев, Б.В. Кра-*
- ильников // Физика горения и взрыва. 1967. №4. С. 547-553.*
5. *Борисов, С.Н.* Кремнеэлементоорганические соединения / *С.Н. Борисов, М.Г. Воронков, Э.Я. Лукевич.* – М.: «Химия», 1966. 542 с.

PROSPECTS OF APPLICATION THE SILICON-ORGANIC LIQUIDS AT PROCESSING OF UTILIZATION BLASTING GUNPOWDERS IN INDUSTRIAL EXPLOSIVES

© 2011 A.V. Kerrov, M.V. Nenashev, K.P. Yakunin, K.V. Savelyev, A.A. Smirkin

Samara State Technical University

In article the variant of solution the problem of recycling the out-of-date ammunition which contain blasting gunpowders inclined to exudation of nitroethers at long periods of storage is offered. Ways of possible neutralization nitroglyceric exudate on surface of powder elements with application of silicon-organic liquids or their emulsions are shown.

Key words: *blasting gunpowder, ammunition, silicon-organic liquid, nitroglycerine, nitroether, recycling, exudation*

Andrey Kerov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the "Technology of Solid Chemical Substances" Department. E-mail: ttxb@samgtu.ru
Maxim Nenashev, Doctor of Technical Sciences, Deputy Rector on Scientific Work. E-mail: max71@mail.ru
Konstantin Yakunin, Post-graduate Student
Konstantin Savelyev, Post-graduate Student
Andrey Smirkin, Post-graduate Student